

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 February 2001 (12.02.01)	
International application No. PCT/EP00/05167	Applicant's or agent's file reference Le A 33 555-WO
International filing date (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	Priority date (day/month/year) 19 June 1999 (19.06.99)
Applicant HOFMANN, Jörg et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
15 December 2000 (15.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Juan Cruz

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/78837 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/48

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05167

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2000 (06.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 28 156.4 19. Juni 1999 (19.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, D-47829 Krefeld (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarckstrasse 27, D-50181 Bedburg (DE). DIETRICH, Manfred [DE/DE]; Dresdener Strasse 16, D-51373 Leverkusen (DE). RABE, Hansjürgen [DE/DE]; Domblick 20, D-51381 Leverkusen (DE). GRÖNEN, Jürgen [DE/DE]; Im Grascgarten 13, D-51491 Overath (DE). OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, D-47800 Krefeld (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 00/78837 A1

(54) Title: HIGH-RESILIENT POLYURETHANE FOAMS PRODUCED FROM POLYETHER POLYOLS

(54) Bezeichnung: AUS POLYETHERPOLYOLEN HERGESTELLTE POLYURETHAN-WEICHSCHÄUME

(57) Abstract: The invention relates to high-resilient polyurethane foams from polyisocyanates and polyether polyols that are produced in the presence of double metal cyanide (DMC) catalysts and that comprise at least one ethylene oxide / propylene oxide mixed block. The invention also relates to a method of producing said foams.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyurethan-Weichschäumstoffe aus Polyisocyanaten und Polyetherpolyolen, die in Gegenwart von Doppelmethylcyanid (DMC)-Katalysatoren hergestellt wurden und mindestens einen Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischblock aufweisen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.



Aus Polyetherpolyolen hergestellte Polyurethan-Weichschäume

Die Erfindung betrifft Polyurethan-Weichschaumstoffe aus Polyisocyanaten und Polyetherpolyolen, die in Gegenwart von Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren hergestellt wurden und mindestens einen Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischblock aufweisen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Als Polyurethan-Weichschaumstoffe werden Schaumstoffe bezeichnet, die einer Druckbeanspruchung einen geringen Widerstand entgegensetzen, offenzellig, luftdurchlässig und reversibel verformbar sind. Die Eigenschaften der Polyurethan-Weichschaumstoffe hängen im wesentlichen von der Struktur der zu ihrer Herstellung verwendeten Polyetherpolyole, Polyisocyanate und Additive wie Katalysatoren und Stabilisatoren ab. Was die Polyether anbelangt, so haben die Funktionalität, die Kettenlänge sowie die verwendeten Epoxide und die daraus resultierende Reaktivität der Hydroxylgruppen den größten Einfluß auf den Schaumstoffcharakter.

Die Herstellung von Polyetherpolyolen wird zum größten Teil durch basenkatalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an polyfunktionelle Startverbindungen, wie z. B. Alkohole, Säuren, Amine etc. durchgeführt (siehe z.B. Gum, Riese & Ulrich (Hrsg.): „Reaction Polymers“, Hanser Verlag, München 1992, S.75-96). Nach Beendigung der Polyaddition wird in einem sehr aufwendigen Verfahren der Katalysator aus dem Polyetherpolyol entfernt, z. B. durch Neutralisation, Destillation und Filtration. Die langkettigen Polyether müssen besonders sorgfältig von Katalysatorresten befreit werden, da sonst bei der Verschäumung unerwünschte Nebenreaktionen wie z. B. Polyisocyanuratbildung stattfinden können. Der Restgehalt an Kalium- und Natriumionen im Polyetherpolyol beträgt nur wenige ppm. Nur Polyetherpolyole mit sehr geringem Alkalimetallgehalt eignen sich zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren und Polyurethan-Weichschäumen. Die basenkatalysiert hergestellten Polyetherpolyole haben außerdem den Nachteil, daß mit zunehmender Kettenlänge der Gehalt an monofunktionellen Polyethern (sog. Monoolen) stetig zunimmt und die Funktionalität abnimmt.

Um den eben erwähnten Nachteil zu umgehen, wird auf dem Gebiet der Polyurethan-Elastomere der Einsatz von Polyetherpolyolen empfohlen, die durch die Verwendung von Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren hergestellt werden, dadurch sehr
5 niedrige Gehalte an Allylethern (Monoolen) haben und somit eine höhere Funktionalität aufweisen. Solche Herstellungsverfahren sind seit den sechziger Jahren bekannt. (US-A 3 427 256, US-A 3 427 334, US-A 3 427 335) Der Nachteil dieser Herstellungsweise ist jedoch die sehr aufwendige und teure Entfernung der Katalysatoren.

10 In neueren Patentanmeldungen (z.B. EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310, DE-A 19 745 120, DE-A 19 757 574, DE-A 198 102 269) werden hochaktive verbesserte DMC-Katalysatoren beschrieben, die auf Grund sehr hoher Aktivität in so geringen Mengen (Katalysatorkonzentration ≤ 50 ppm) eingesetzt werden können, daß eine Abtrennung des Katalysators aus dem Polyetherpolyol nicht
15 mehr erforderlich ist. Dadurch ist im Vergleich zur konventionellen Basenkatalyse eine wirtschaftlichere Herstellung der Polyetherpolyole möglich. Diese Produkte können direkt zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren eingesetzt werden.

Nachteilig ist allerdings, dass konventionelle, niedermolekulare Startverbindungen wie z.B. Propylenglykol, Glycerin und Trimethylolpropan mit DMC-Katalysatoren
20 im allgemeinen nicht alkoxyliert werden können. Die DMC-Katalysatoren erfordern deshalb im allgemeinen den Einsatz von oligomeren propoxylierten Startverbindungen, die zuvor aus den oben genannten, niedermolekularen Startern z.B. durch konventionelle Alkali-Katalyse (meist mit KOH) und anschließende aufwendige
25 Aufarbeitung, durch z. B. Neutralisation, Destillation und Filtration, erhalten werden.

In der Deutschen Patentanmeldung 198 17 676.7 wird ein Verfahren zur vollständig aufarbeitungsfreien Herstellung von langkettigen Polyetherpolyolen beschrieben, bei dem zunächst durch Katalyse mit Perfluoralkylsulfonaten (bevorzugt Triflaten) der
30 Metalle der Gruppe III A des Periodensystems der Elemente (entsprechend der IUPAC-Konvention von 1970) die vorpropoxylierten Starterverbindungen erhalten

werden, die anschließend ohne Katalysatorabtrennung und Aufarbeitung mittels hochaktiver DMC-Katalysatoren zu langkettigen hochmolekularen Polyetherpolyolen umgesetzt werden. Auf diesem Weg ist eine außerordentlich wirtschaftliche Herstellung langkettiger Polyetherpolyole möglich.

5

Nachteilig ist, dass sich Poly(oxypropylen)polyole, die durch diese hochaktiven DMC-Katalysatoren ohne eine Abtrennung des DMC-Katalysators sehr wirtschaftlich hergestellt werden können, nicht zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eignen. Der Einsatz solcher Polyetherpolyole in Weichschaumrezepturen führt zu starker Rißbildung.

10

Es wurde nun gefunden, daß durch den DMC-katalysierten Einbau von Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischblöcken Polyetherpolyole erhalten werden, die sich hervorragend zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eignen. Die Mischblöcke werden entweder direkt auf die vorpropoxylierten Startverbindungen bis zum Kettenende addiert oder erst nach einem Propylenoxid-Block addiert. In beiden Fällen kann noch ein endständiger Propylenoxid-Block addiert werden.

15

Solche Polyetherpolyole können auch ohne die Mitverwendung von füllstoffhaltigen Polyolen wie z.B. Polymerpolyolen (Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate) oder Polyharnstoff-Dispersion-Polyolen etc. und ohne modifizierte Polyisocyanate, wie z.B. Allophanat-Polyisocyanate, Biuret-Polyisocyanate, für die Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden. Spuren von Katalysatoren zeigen hier keinen negativen Einfluß.

20

25

Gegenstand der Erfindung sind somit Polyurethan-Weichschäume aus Polyisocyanaten und langkettigen Polyetherpolyolen, die durch DMC-Katalyse ohne Abtrennung des Katalysators hergestellt werden, mindestens einen Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischblock aufweisen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 15.000 g/mol besitzen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

30

Als Polyisocyanate kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Frage, wie sie in Justus Liebig's Annalen der Chemie 562 (1949) 75 beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel

5



in der

10

n eine ganze Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

15

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen, oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen bedeuten.

20

Bevorzugt sind Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 2 832 253 beschrieben werden. Besonders bevorzugt eingesetzt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

25

30

Die Herstellung der langkettigen Polyetherpolyole, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, erfolgt mittels DMC-katalysierter Polyaddition von Alkylenoxiden an Starterverbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen.

Geeignete DMC-Katalysatoren sind im Prinzip bekannt und ausführlich beschrieben im oben angeführten Stand der Technik. Bevorzugt eingesetzt werden verbesserte, hochaktive DMC-Katalysatoren, die z.B. beschrieben sind in EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310, DE-A 197 45 120, DE-A 197 57 574 und DE-A 198 102 269. Ein typisches Beispiel sind die in EP-A 700 949 beschriebenen hochaktiven DMC-Katalysatoren, die neben einer Doppelmetallcyanid-Verbindung (z.B. Zinkhexacyanocobaltat(III)) und einem organischen Komplexliganden (z.B. tert.-Butanol) noch einen Polyether mit zahlenmittlerem Molekulargewicht größer als 500 g/mol enthalten.

Als Starterverbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen werden vorzugsweise Verbindungen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 18 bis 2.000 g/mol und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielhaft seien genannt: Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Bisphenol-A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke oder Wasser.

Vorteilhafter werden solche Starterverbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt, die zuvor aus den oben genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 200 bis 2.000 g/mol. Bevorzugt werden oligomere propoxylierte Starterverbindungen mit 1 bis 8 Hydroxylgruppen, besonders bevorzugt 2 bis 6 Hydroxylgruppen, und (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 200 bis 2.000 g/mol eingesetzt.

Die Herstellung dieser oligomeren propoxylierten Starterverbindungen aus den niedermolekularen Startern kann z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse (z.B. mit KOH) mit anschließender Aufarbeitung durch z.B. Neutralisation, Destillation und Filtration erfolgen, oder wie in der Deutschen Patentanmeldung 198 17 676.7 beschrieben durch Katalyse mit Perfluoralkylsulfonaten der Metalle der Gruppe III A

des Periodensystems der Elemente (entsprechend der IUPAC-Konvention von 1970) ohne anschließende Katalysatorabtrennung.

5 Anschließend wird mit hochaktiven DMC-Katalysatoren die weitere Alkoxylierung durchgeführt. Erfindungsgemäß wird die vorpropoxylierte Starterverbindung mittels DMC-Katalyse entweder mit einem EO/PO-Mischblock im Gewichtsverhältnis von 2/98 bis 90/10 umgesetzt, oder weiter propoxyliert und danach entweder mit einem EO/PO-Mischblock im Gewichtsverhältnis von 2/98 bis 90/10 umgesetzt, oder zuerst
10 mit einem EO/PO-Mischblock im Gewichtsverhältnis von 2/98 bis 90/10 und am Ende nochmals mit einem PO-Block umgesetzt, oder weiter propoxyliert und danach mit einem EO/PO-Mischblock im Gewichtsverhältnis von 2/98 bis 90/10 und am Ende nochmals mit einem PO-Block umgesetzt.

15 Die DMC-katalysierte Alkoxylierung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0,001 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder in einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf
20 die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols. Die Polyaddition kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

25 Die Gewichtsverhältnisse der umzusetzenden EO/PO-Mischblöcke betragen 2/98 bis 90/10, bevorzugt 5/95 bis 80/20. Die Länge der EO/PO-Mischblöcke sowie der reinen PO-Blöcke, die mittels DMC-Katalyse aufgebaut werden, beträgt jeweils 1 bis 1.000 Alkylenoxid-Einheiten, bevorzugt 2 bis 500 Alkylenoxid-Einheiten und besonders bevorzugt 3 bis 200 Alkylenoxid-Einheiten.

30 Besitzen die durch DMC-Katalyse hergestellten Polyetherpolyole einen terminalen EO/PO-Mischblock, so werden diese bevorzugt mit einem Ethylenoxid/Propylen-

oxid-Gemisch im Gewichtsverhältnis EO:PO 40:60 bis 95:5, bevorzugt 50:50 bis 90:10, besonders bevorzugt 60:40 bis 90:10 hergestellt. Bei solchen Polyetherpolyolen beträgt der Anteil primärer OH-Gruppen bevorzugt 40 bis 95 mol%, besonders bevorzugt 50 bis 90 mol%; der Gesamtgehalt an Oxyethylen-Einheiten im Polyetherpolyol beträgt bevorzugt > 25 Gew.-%, besonders bevorzugt > 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt > 35 Gew.-%.

Die zahlenmittleren Molekulargewichte der langkettigen Polyetherpolyole, die erfindungsgemäß zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, betragen 700 bis 50.000 g/mol, bevorzugt 1.000 bis 30.000 g/mol und besonders bevorzugt 1.500 bis 20.000 g/mol.

Die Konzentration der hochaktiven DMC-Katalysatoren beträgt 5 bis 100 ppm, bevorzugt 10 bis 75 ppm und besonders bevorzugt 15 bis 50 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols. Aufgrund der sehr niedrigen Katalysatorkonzentration können die Polyetherpolyole ohne Katalysatorabtrennung zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, ohne daß die Produktqualitäten nachteilig beeinflusst werden.

Neben den eben beschriebenen, durch DMC-Katalyse ohne Abtrennung des Katalysators hergestellten langkettigen Polyetherpolyolen können in der Polyolformulierung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschäume weitere hydroxylgruppenhaltige Verbindungen (Polyole) eingesetzt werden. Diese an sich bekannten Polyole werden z.B. ausführlich beschrieben in Gum, Riese & Ulrich (Hrsg.): "Reaction Polymers", Hanser Verlag, München 1992, S. 66-96 und G. Oertel (Hrsg.): "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Hanser Verlag, München 1993, S. 57-75. Beispiele geeigneter Polyole finden sich in den genannten Literaturstellen sowie in US-A 3 652 639, US-A 4 421 872 und US-A 4 310 632.

Bevorzugt eingesetzte Polyole sind Polyetherpolyole (insbesondere Poly(oxyalkylen)polyole) und Polyesterpolyole.

Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt nach bekannten Methoden, vorzugsweise durch basenkatalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an polyfunktionelle, aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wie z.B. Alkohole oder Amine. Beispielhaft seien genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylen-
5 glykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke, Wasser, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Anilin, Benzylamin, o- und p-Toluidin, α,β -Naphthylamin, Ammoniak, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin,
10 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und/oder 1,6-Hexamethylendiamin, o-, m-, und p-Phenylendiamin, 2,4-, 2,6-Toluyldiamin, 2,2'-, 2,4- und 4,4'-Diaminodiphenylmethan und Diethylendiamin.

Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxy-
15 lierung kann nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden, aber auch statistisch oder auch blockweise mit zwei oder drei unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen.

20 Verfahren zur Herstellung solcher Polyetherpolyole werden in "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", in "Reaction Polymers" sowie z.B. in US-A 1 922 451, US-A 2 674 619, US-A 1 922 459, US-A 3 190 927 und US-A 3 346 557 beschrieben.

25 Methoden zur Herstellung von Polyesterpolyolen sind ebenfalls gut bekannt und z.B. beschrieben in den beiden oben genannten Literaturstellen ("Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", "Reaction Polymers"). Die Polyesterpolyole werden i.a. durch Polykondensation von mehrfunktionellen Carbonsäuren oder deren Derivaten, wie z.B. Säurechloriden oder -anhydriden, mit mehrfunktionellen Hydroxylverbindungen hergestellt.
30

Als mehrfunktionelle Carbonsäuren können beispielsweise verwendet werden: Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäure.

5 Als mehrfunktionelle Hydroxylverbindungen können beispielsweise verwendet werden: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Triethylolpropan oder Glycerin.

10 Die Herstellung der Polyesterpolyole kann weiterhin auch durch Ringöffnungspolymerisation von Lactonen (z.B. Caprolacton) mit Diolen und/oder Triolen als Starter erfolgen.

15 Zusätzlich kann bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschäume eine Vernetzerkomponente zugesetzt werden. Als derartige Vernetzer sind z. B. Diethanolamin, Triethanolamin, Glycerin, Trimethylolpropan (TMP), Addukte von solchen Vernetzerverbindungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit einer OH-Zahl < 1.000 oder auch Glykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ≤ 1.000 brauchbar. Besonders bevorzugt sind Triethanolamin, Glycerin,
20 TMP oder niedrige EO- und/oder PO-Addukte hiervon.

Weiterhin können gegebenenfalls als weitere Komponente noch an sich bekannte Hilfs-, Zusatz- und/oder Flammschutzmittel zugesetzt sein. Unter Hilfsstoffen werden dabei insbesondere an sich bekannte Katalysatoren und Stabilisatoren ver-
25 standen. Als Flammschutzmittel ist z.B. Melamin einsetzbar.

Gegebenenfalls zuzusetzende Katalysatoren sind an sich bekannt. Beispielhaft genannt seien tertiäre Amine wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Pentamethyldiethylentriamin und höhere Homologe (DE-A 26 24 527 und DE-A 26 24 528), 1,4-Diaza-bicyclo-
30 [2,2,2]octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazin, Bis(dimethylaminoalkyl)-

piperazine (DE-A 26 36 787), N,N-Dimethylbenzyl-amin, N,N-Dimethylcyclohexyl-amin, N,N-Diethylbenzyl-amin, Bis(N,N-diethylaminoethyl)adipat, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl- β -phenyl-ethyl-amin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische Amidine (DE-A 17 20 633), Bis-
5 (dialkylamino)alkylether (US-A 3 330 782, DE-A 10 30 558, DE-A 18 04 361 und DE-A 26 18 280) sowie Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen) aufweisende tertiäre Amine gemäß DE-A 25 23 633 und DE-A 27 32 292. Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, z.B. Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol
10 oder Bisphenolen in Frage. Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende, als Katalysator einsetzbare tertiäre Amine sind z.B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid sowie sekundär-tertiäre Amine gemäß DE-A 27 32 292.
15 Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen in Frage, wie sie z.B. in der DE-A 12 29 290 beschrieben sind, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethyl-aminomethyltetramethyldisiloxan. Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner
20 Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden (DE-A 17 69 043). Die Reaktion zwischen NCO-Gruppen und Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen wird auch durch Lactame und Azalactame stark beschleunigt, wobei sich zunächst ein Assoziat
25 zwischen dem Lactam und der Verbindung mit acidem Wasserstoff ausbildet. Derartige Assoziate und ihre katalytische Wirkung sind in DE-A 20 62 286, DE-A 20 62 289, DE-A 21 17 576, DE-A 21 29 198, DE-A 23 30 175 und DE-A 23 30 211 beschrieben. Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren, verwendet
30 werden. Als organische Zinnverbindungen kommen neben schwefelhaltigen Verbindungen wie Di-n-octyl-zinnmercaptid (DE-A 17 69 367; US-A 3 645 927) vorzugs-

weise Zinn(II)salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)acetat, Zinn(II)octoat, Zinn(II)-ethylhexanoat und Zinn(II)laurat und Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht. Selbstverständlich können alle oben genannten

5 Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden. Von besonderem Interesse sind dabei Kombinationen aus organischen Metallverbindungen und Amidinen, Aminopyridinen oder Hydrazinopyridinen (DE-A 24 34 185, DE-A 26 01 082 und DE-A 26 03 834). Auch können als Katalysatoren sogenannte polymere Katalysatoren, wie sie in der DE-A 42 18 840 beschrieben werden, eingesetzt werden. Bei diesen Katalysa-

10 toren handelt es sich um in der Alkalisalz-Form vorliegende Umsetzungsprodukte von tri- oder höherfunktionellen Alkoholen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 92 bis 1.000 mit intramolaren Carbonsäureanhydriden. Die Umsetzungsprodukte weisen (im statistischen Mittel) mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 5 Hydroxylgruppen und mindestens 0,5, vorzugsweise 1,0 bis 4 Carboxylatgruppen

15 auf, wobei die Gegenionen zu den Carboxylatgruppen Alkalikationen sind. Bei den „Umsetzungsprodukten“ der Ausgangskomponenten kann es sich wie aus dem Gehalt an Carboxylatgruppen ersichtlich, auch um Gemische aus echten Umsetzungsprodukten mit überschüssigen Mengen an Alkoholen handeln. Geeignete mehrwertige Alkohole zur Herstellung der Umsetzungsprodukte sind beispielsweise

20 Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit, Pentaerythrit, Gemische derartiger mehrwertiger Alkohole, Alkoxylierungsprodukte Alkoholen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 92 bis 1.000 derartiger mehrwertiger Alkohole oder von Gemischen derartiger Alkohole, wobei bei der Alkoxylierung Propylenoxid und/oder Ethylenoxid in beliebiger Reihenfolge oder im Gemisch, vorzugsweise jedoch aus-

25 schließlich Propylenoxid zum Einsatz gelangen. Geeignete intramolekulare Carbonsäureanhydride zur Herstellung der Umsetzungsprodukte sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid oder beliebige Gemische derartiger Anhydride. Maleinsäureanhydrid wird besonders bevorzugt eingesetzt. Weitere Vertreter von zu

30 verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Kataly-

satoren sind im Vieweg und Höchtlen (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 96 -102 beschrieben.

5 Die Katalysatoren werden in der Regel in Mengen von etwa 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen eingesetzt.

10 Weitere gegebenenfalls eingesetzte Zusatzstoffe sind oberflächenaktive Zusatzstoffe wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diethylamin oder stearinsaures Diethanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphtylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

15 Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, zum Einsatz. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in
20 US-A 2 834 748, US-A 2 917 480 und US-A 3 629 308 beschrieben. Von besonderem Interesse sind vielfach über Allophanatgruppen verzweigte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere gemäß DE-A 25 58 523.

25 Weitere mögliche Zusatzstoffe sind Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner an sich bekannte Zellregler wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie an sich bekannte Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel, z.B. Trichlorethylphosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner
30 Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmkreide.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind in Vieweg und Höchtlen (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 103 - 113 beschrieben.

Als gegebenenfalls einzusetzende Treibmittelkomponente sind alle bei der Polyurethan-Schaumstoffherstellung bekannten Treibmittel möglich. Als organische Treibmittel kommen z.B. Aceton, Ethylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Ethylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diethylether, als anorganische Treibmittel z.B. Luft, CO_2 oder N_2O , in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B. Azoverbindungen wie Azodicarbonamid oder Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Besonders bevorzugt werden als Treibmittel wasserstoffhaltige Fluoralkane (HFCKW's) sowie niedere Alkane wie z. B. Butan, Pentan, Isopentan, Cyclopentan, Hexan, Iso-Hexan, gegebenenfalls in Abmischung untereinander und/oder unter Zusatz von Wasser verwendet. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung, von Treibmitteln sind in Vieweg und Höchtlen (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 108f, 453ff und S. 507ff beschrieben. Bevorzugt ist jedoch Wasser bzw. CO_2 das alleinige Treibmittel.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Reaktionskomponenten nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich vorzugsweise maschineller Vorrichtungen bedient wie sie in US-PS 2 764 565 be-

schrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß infrage kommen, werden im Vieweg und Höchtlen (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 121 bis 205 beschrieben.

5

Bei der Schaumstoffherstellung kann erfindungsgemäß die Verschäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz in Frage. In der Form schäumt das schaumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber auch so durchgeführt werden, dass das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, dass man in die Form so viel schaumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, dass man mehr schaumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter sog. „overcharging“ gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z. B. aus US-PS 3 178 490 und US-PS 3 182 104 bekannt.

20

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte „äußere Trennmittel“ wie Siliconöle mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte „innere Trennmittel“, verwenden, gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, wie dies beispielsweise aus DE-OS 21 21 670 und DE-OS 23 07 589 hervorgeht.

25

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren (s. „Kunststoffhandbuch“, Band VII, Carl Hanser Verlag, München Wien, 3. Auflage 1993, S. 148) hergestellt werden.

30

Die Schaumstoffe können nach verschiedenen Verfahren der Blockschaumstoffherstellung oder aber in Formen hergestellt werden. Bei der Herstellung von Blockschaumstoffen werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung Polyetherpolyole verwendet, die EO/PO-Mischblöcke mit einem PO-Anteil von mindestens 50 mol%, bevorzugt mindestens 60 mol% aufweisen; zusätzlich können sie auch noch terminale PO-Blöcke enthalten. Sollen sehr weiche Schäume hergestellt werden, so kommen Polyetherpolyole zum Einsatz, die EO/PO-Mischblöcke mit einem hohen Anteil an Oxyethyleneinheiten enthalten; bevorzugt weisen diese Polyole auch einen hohen Anteil primärer OH-Gruppen auf (bevorzugt mindestens 40 mol%, besonders bevorzugt mindestens 50 mol%). Dabei können diese Polyetherpolyole in Kombination mit konventionell hergestellten Polyolen mit hohem Anteil primärer OH-Gruppen verwendet werden. Zur Herstellung von Heißformschäumen werden bevorzugt Polyetherpolyole mit mindestens einem internen EO/PO-Mischblock und terminalem PO-Block eingesetzt, zur Herstellung von Kaltformschäumen haben sich insbesondere Polyetherpolyole mit terminalem EO/PO-Mischblock und einem Anteil primärer OH-Gruppen von mehr als 40 mol%, insbesondere mehr als 50 mol% bewährt.

Beispiele

Herstellung des DMC-Katalysators (gemäß EP-A 700 949).

5 Eine Lösung von 12,5 g (91,5 mmol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24.000 U/min) zu einer Lösung von 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser. Sofort danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24.000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 1 g Polypropylenglykol mit mittlerer Molmasse 2.000, 1 g tert.-
10 Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1.000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Polyethers gerührt (10.000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Polyethers gerührt (10.000
15 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50 °C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,23 g

20 Elementaranalyse und Thermogravimetrische Analyse:

Cobalt = 11,6 Gew.-%, Zink = 24,6 Gew.-%, tert.-Butanol = 3,0 Gew.-%, Polyether = 25,8 Gew.-%

25 Herstellung von Polyetherpolyolen

Beispiel 1

In einem 10 L Druckglaskolben werden 746,7 g einer Poly(oxypropylen)triol-Startverbindung (OHZ = 431 mg KOH/g), die durch Yttriumtriflat-Katalyse (100 ppm) ohne Katalysatorabtrennung aus Glycerin und Propylenoxid hergestellt wurde, und
30 0,6 g DMC-Katalysator (100 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden lang-

kettigen Polyols) unter Schutzgas (Stickstoff) vorgelegt und unter Rühren auf 105 °C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 100 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 1,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid wird erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, daß der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird das restliche Propylenoxid (3.408,4 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 1,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 5 Stunden Nachreaktionszeit bei 105 °C werden in einem Mischblock 581,6 g Ethylenoxid und 1.163,2 g Propylenoxid bei Temperaturen von 100 – 110 °C zudosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von 5 h werden flüchtige Anteile bei 105 °C (1 mbar) abdestilliert, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 6 g eines Antioxidanten (3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-toluol, BHT) versetzt.

Das erhaltene langkettige Polyetherpolyol besitzt eine OH-Zahl von 54,7 mg KOH/g und einen Doppelbindungsgehalt von 7 mMol/kg.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, jedoch mit 1.182,0 g Propylenoxid, einem Mischblock von 581,6 g Ethylenoxid und 2.326,5 g Propylenoxid und einem Endblock von 1.163,2 g Propylenoxid.

Das Produkt hat eine OH-Zahl von 54,4 mg KOH/g und einen Doppelbindungsgehalt von 8 mMol/kg.

Beispiel 3

In einem 10 L Druckglaskolben werden 872,7 g einer Poly(oxypropylen)triol-Startverbindung (OHZ = 380 mg KOH/g), die durch KOH-Katalyse aus TMP und Propylenoxid hergestellt wurde und 0,3 g DMC-Katalysator (50 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden langkettigen Polyols) unter Schutzgas (Stickstoff) vorgelegt und unter Rühren auf 105 °C aufgeheizt. Anschließend wird eine Mischung aus Propylenoxid (541,3 g) und Ethylenoxid (4.586,0 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 1,5 bar zudosiert. Nach einer Nachreaktionszeit von

5 h werden flüchtige Anteile bei 105 °C (1 mbar) abdestilliert, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 6 g eines Antioxidanten (3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-toluol, BHT) versetzt.

- 5 Das erhaltene langkettige Polyetherpolyol besitzt eine OH-Zahl von 58,5 mg KOH/g und einen Doppelbindungsgehalt von 2 mMol/kg.

Beispiel 4

- 10 Wie Beispiel 3, jedoch mit einem Mischblock von 4.614,6 g Propylenoxid und 512,7 g Ethylenoxid.

Das erhaltene langkettige Polyetherpolyol hat eine OH-Zahl von 58,1 mg KOH/g und einen Doppelbindungsgehalt von 7 mMol/kg

Beispiel 5

- 15 Wie Beispiel 3, jedoch mit einem Mischblock von 3.589,1 g Ethylenoxid und 1.538,2 g Propylenoxid.

- 20 Das Produkt hat eine OH-Zahl von 59,1 mg KOH/g und einen Doppelbindungsgehalt von 2 mMol/kg.

Beispiel 6

- 25 Wie Beispiel 3, jedoch mit einem Mischblock von 1.719,8 g Ethylenoxid und 3.407,5 g Propylenoxid.

Das Produkt hat eine OH-Zahl von 58,5 mg KOH/g und einen Doppelbindungsgehalt von 4 mMol/kg.

Vergleichsbeispiel 1

In einem 10 L Druckglaskolben werden 746,7 g einer Poly(oxypropylen)triol-Start-
verbindung (OHZ = 431 mg KOH/g), die durch Yttriumtriflat-Katalyse (100 ppm)
ohne Katalysatorabtrennung aus Glycerin und Propylenoxid hergestellt wurde, und
5 0,6 g DMC-Katalysator (100 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden lang-
kettigen Polyols) unter Schutzgas (Stickstoff) vorgelegt und unter Rühren auf 105 °C
aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 100 g) auf einmal zudosiert, bis der
Gesamtdruck auf 1,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid wird erst dann
wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall beobachtet wird. Dieser be-
10 schleunigte Druckabfall zeigt an, daß der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird
das restliche Propylenoxid (5.153,3 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamt-
druck von 1,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und
5 Stunden Nachreaktionszeit bei 105 °C werden flüchtige Anteile bei 105 °C
(1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

15 Das erhaltene langkettige Polyetherpolyol besitzt eine OH-Zahl von 54,4 mg KOH/g
und einen Doppelbindungsgehalt von 10 mMol/kg.

Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen

Herstellung der Weichformschäume:

Freischaum

a) Kaltformschaum

Die Polyolformulierung wird gemäß Rezepturvorgabe auf einer Laborschnellwaage
eingewogen. Hierbei wird der entsprechende Polyether (gegebenenfalls Polyether-
gemisch) in den dafür vorgesehenen laborüblichen Pappbecher gefüllt und auf 25°C
25 temperiert. Nach kurzem Umschwenken erfolgt die Zugabe aller benötigten Zusatz-
30 mittel entsprechend den Angaben der Rezepturvorschrift. Nachdem die Polyether-

formulierung auf 25°C temperiert wurde, wird die Probe für 30 sec. mit dem LM-34-Rührwerk bei maximaler Drehzahl (4.200 U/min.) zur Erzielung einer homogenen Mischung und zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Luftbeladung gerührt. Dabei ist darauf zu achten, daß der Rührteiler den Blechboden des Gefäßes nicht berührt.

5

Das auf 25°C temperierte Isocyanat/Isocyanatgemisch wird gemäß der Massenangabe auf einer Laborschnellwaage in einen geeigneten Becher eingewogen. Die so vorbereitete Isocyanat-Menge wird in das Reaktionsgefäß mit der Polyetherformulierung gegeben. Hierbei ist zu beachten, daß die Auslaufzeit der Isocyanat-Komponente etwa 3 sec. beträgt. Anschließend werden die Komponenten in dem Reaktionsgefäß mittels LM-34-Rührwerk bei 4200 U/Min. verrührt. Wenn das Gemisch angecremt ist (zu steigen anfängt), wird ein Teil des Reaktionsgemisches sofort in ein durch einen Holzkasten stabilisiertes Papierpäckchen überführt.

10

Startzeit ist der Zeitraum vom Beginn der Vermischung bis zum deutlich erkennbaren Reaktionsbeginn.

15

Die **Abbindezeit** („Fadenziehzeit“) ist ein Maß für die Polymerbildungsreaktion. Sie wird ermittelt, indem mit einem dünnen Rundholzstäbchen kurz vor dem erwarteten Abbindezeitpunkt (Erfahrungswert) wiederholt in das aufsteigende Reaktionsgemisch gestochen wird. Der Zeitraum vom Vermischungsbeginn bis zu dem Zeitpunkt, an dem beim Herausziehen an dem Rundholzstäbchen Fäden (TDI- oder TDI/MDI-Systeme) bzw. Pocken (MDI-Systeme) entstehen bzw. hängen bleiben, gilt als Abbindezeit.

20

Unter der **Steigzeit** wird die Zeitspanne zwischen Vermischungsbeginn und maximaler vertikaler Schaumausdehnung verstanden.

25

b) Heißschaum

Polyether, Wasser, Aktivator u. Stabilisator werden 30 sec. lang vermischt (LM-34-Rührwerk, 4.200 U/Min.) dann wird der Vernetzer (Zinnoctoat SO) eingewogen und mit der Reaktionsmischung vermischt. Dann wird die berechnete Isocyanat-Menge in das Reaktionsgefäß mit der Polyetherformulierung gegeben. Hierbei ist zu beachten, daß die Auslaufzeit der Isocyanat-Komponente etwa 3 sec. beträgt. An-

30

schließlich werden die Komponenten in dem Reaktionsgefäß mittels LM-34-Rührwerk bei 4200 U/Min. verrührt.

5 Wenn das Gemisch angecremt ist (zu steigen anfängt), wird ein Teil des Reaktionsgemisches sofort in ein durch einen Holzkasten stabilisiertes Papierpäckchen überführt.

Startzeit ist der Zeitraum vom Beginn der Vermischung bis zum deutlich erkennbaren Reaktionsbeginn.

10 Steigzeit: Unter der Steigzeit wird die Zeitspanne zwischen Vermischungsbeginn und maximaler vertikaler Schaumausdehnung verstanden. Beim Heißschaum ist auch ein Abblasen zu beobachten.

30 sec. nach Ende der Steigzeit wird das Päckchen in einen Heizschrank bei 150°C gestellt. Verweildauer 5 Min.

15 Formteil (Kaltformschaum)

Das Reaktionsgemisch wird in eine Form (Formtemperatur 50-60°C) überführt, die mit handelsüblichem Trennmittel versehen ist. Die Form wird mit einem Deckel verschlossen und in eine Presse oder Schließe eingebracht, um dem Schäumdruck entgegenzuwirken und das Werkzeug geschlossen zu halten. Nach 5 Minuten wird der
20 Deckel entfernt und der Schaumstoff durch mechanisches Zusammendrücken (z.B. von Hand, mit Stempeln oder Walzen oder durch Druckverminderung) solange bearbeitet, bis der Schaum offenzellig ist (schrumpffrei).

Formteil (Heißformschaum)

25 Das Reaktionsgemisch wird in eine Form (Formtemperatur 40-45°C) überführt, die Form wird mit einem Lochdeckel verschlossen.

30 sec. nach Ende der Steigzeit (Abblasen) wird die Form in den Heizschrank bei 150°C gestellt. Verweildauer 15 Min..

Nach dem Entformen wird die heiße Form mit Trennmittel eingesprüht (Acmos®
30 32-574, Acmos Chemie GmbH & Co., D-28199 Bremen).

Vergleichsbeispiel 2

	100 Gew.-Teile	des Polyethers aus Vergleichsbeispiel 1
	3,0 Gew.-Teile	Wasser
	0,5 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
5		(OS [®] 15, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
	0,1 Gew.-Teile	N,N'-Dimethylethanolamin (DMEA)
	0,05 Gew.-Teile	Amin-Katalysator (Niax [®] A1, Fa. Witco Osi)
	0,34 Gew.-Teile	Zinnoctoat
10	35,6 Gew.-Teile	Toluylendiisocyanat (65 Gew.-% 2,4-Isomer, 35 Gew.-% 2,6-Isomer ; Desmodur [®] T 65, Bayer AG)

wurden intensiv gemischt und zu einem Schaumstoff verschäumt. Der Block zeigte einen horizontalen Innenriß, der weder durch Variation des Zinnkatalysators (0,24 – 0,38 Gew.-Teile) noch des NCO/OH-Verhältnisses (Kennzahl 102 – 108) korrigiert werden konnte.

Beispiel 7

	100 Gew.-Teile	des Polyethers aus Beispiel 4
	4,0 Gew.-Teile	Wasser
20	0,4 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
		(OS [®] 25, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
	0,1 Gew.-Teile	DMEA
	0,05 Gew.-Teile	Amin-Katalysator (Niax [®] A1, Fa. Witco Osi)
	0,18 Gew.-Teile	Zinnoctoat
25	51,2 Gew.-Teile	Toluylendiisocyanat (80 Gew.-% 2,4-Isomer, 20 Gew.-% 2,6-Isomer; Desmodur [®] T 80, Bayer AG)

wurden intensiv gemischt und zu einem Schaumstoffblock verschäumt. Es resultierte ein rißfreier, offener Schaumstoff mit regelmäßiger Zellstruktur.

Beispiel 8

	100 Gew.-Teile	des Polyethers aus Beispiel 6
	4,0 Gew.-Teile	Wasser
	0,4 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
5		(OS® 25, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
	0,1 Gew.-Teile	DMEA
	0,05 Gew.-Teile	Amin-Katalysator (Niax® A1, Fa. Witco Osi)
	0,18 Gew.-Teile	Zinnoctoat
	51,2 Gew.-Teile	Desmodur® T 65

10

wurden intensiv gemischt und zu einem Schaumstoffblock verschäumt. Es resultierte ein rißfreier Schaumstoff mit regelmäßiger Zellstruktur.

Beispiel 9

15 In einer Rezeptur zur Erzielung superweicher Qualitäten wurde der Polyether aus dem Beispiel 5 als Abmischung mit einem aktiven konventionellen Polyether verschäumt:

	75 Gew.-Teile	des Polyethers aus Beispiel 5
20	25 Gew.-Teile	eines trifunktionellen Polyethers mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g und primären OH-Gruppen > 80 mol% (Desmophen® 3900 I, Bayer AG)
	3,50 Gew.-Teile	Wasser
	0,8 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
25		(OS® 15, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
	0,7 Gew.-Teile	DMEA
	0,25 Gew.-Teile	Amin-Katalysator (Katalysator 33LV der Fa. Air Products GmbH, D-45527 Hattingen)
	2,0 Gew.-Teile	TCPP (Trichlorpropylphosphat)
30	45,4 Gew.-Teile	Desmodur® T 80

wurden intensiv gemischt und zu einem Schaumstoffblock verschäumt. Es resultierte ein sehr weichelastischer rißfreier Schaumstoff mit regelmäßiger Zellstruktur.

Beispiel 10

5	100 Gew.-Teile	des Polyethers aus Beispiel 2
	3,0 Gew.-Teile	Wasser
	0,8 Gew.-Teile	Silikonstabilisator (OS [®] 22, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
	0,1 Gew.-Teile	DMEA
10	0,05 Gew.-Teile	Amin-Katalysator (Niax [®] A1, Fa. Witco Osi)
	0,18 Gew.-Teile	Zinnoctoat
	40,5 Gew.-Teile	Desmodur [®] T 80

15 wurden intensiv gemischt und zu einem Schaumstoffblock verschäumt. Es resultierte ein rißfreier Schaumstoff.

Beispiel 11 (Kaltfreischaum)

Rezeptur:

	50,0 Gew.-Teile	des Polyethers aus Beispiel 1
20	50,0 Gew.-Teile	eines trifunktionellen Polyethers mit einer OH-Zahl von 28 mg KOH/g und > 80 mol% primären OH-Gruppen (Desmophen [®] VP PU 10WF22, Bayer AG)
	3,6 Gew.-Teile	Wasser
	0,15 Gew.-Teile	Amin-Katalysator (Niax [®] A1, Fa. Witco Osi)
25	0,4 Gew.-Teile	Amin-Katalysator (Katalysator 33LV der Fa. Air Products GmbH, D-45527 Hattingen)
	1,25 Gew.-Teile	Diethanolamin
	0,50 Gew.-Teile	Silikonstabilisator (Tegostab [®] B 8708, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
30		

62,8 Gew.-Teile hochmonomerhaltiges 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
mit Polymeranteilen und einem NCO-Gehalt von 32,3
Gew.-% (VP PU Desmodur® 3230, Bayer AG)

5 Es wurde ein Freischaum in guter Qualität erhalten.

Beispiel 12 (Heißformschaum)

Rezeptur:

	100,0 Gew.-Teile	des Polyethers aus Beispiel 2
10	3,5 Gew.-Teile	Wasser
	0,05 Gew.-Teile	Zinnoctoat
	0,15 Gew.-Teile	Amin-Katalysator (Niax® A1, Fa. Witco Osi)
	1,0 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
		(Tegostab® B 4900, Th. Goldschmidt AG, D-45127
15		Essen)
	62,8 Gew.-Teile	Desmodur® T 80

Es wurde ein Formschaumstoff in guter Qualität erhalten. Zur Ermittlung der Luft-
durchlässigkeit des Schaums wurde dessen Strömungswiderstand gegenüber einem
20 Luftstrom mit der in Fig. 1-3 abgebildeten Apparatur ermittelt.

Die Apparatur besteht aus einem mit einer Millimetereinteilung von 0 bis 350 verse-
henen Glaszylinder, dessen Innendurchmesser 36 mm beträgt, und einem Innenrohr
von 7 mm lichter Weite. Dieses Innenrohr endet oben in einem T-Stück, an das an
25 der einen Seite die Luftzufuhr und an der anderen Seite der Schlauch mit dem
Meßkopf angeschlossen wird. Der Schlauch für den Meßkopf besitzt einen Innen-
durchmesser von 12 mm und eine Länge von 1,80 m. Der Glaszylinder ist nach unten
geschlossen und kann über den nach hinten angebrachten Trichter mit Wasser gefüllt
werden. Das Prüfgerät wird über zwei Hähne, einen Druckminderer und einen
30 Schlauch von beliebiger Länge und beliebigem Durchmesser an eine Druckluftquelle
angeschlossen, wobei der Druckminderer auf ca. 2,0 bar eingestellt wird. Der Glas-

behälter wird mit destilliertem Wasser befüllt, bis der untere Meniskusrand die H₂O-Std.-Marke erreicht. Dann wird Hahn 1 aufgedreht und die Strömungsgeschwindigkeit am Hahn 2 so lange verändert, bis der untere Meniskusrand der Innensäule die 0 mm-Marke erreicht und damit ein Vordruck von 100 mm Wassersäule eingestellt ist. Nach der Einstellung des Vordrucks wird der Meßkopf ohne Druck auf die Probe gesetzt und es wird die sich im Innenrohr einstellende Höhe der Wassersäule abgelesen. Diese ist gleich dem Strömungswiderstand der Probe.

Es wurden folgende Werte ermittelt: Strömungswiderstand des Schaumkerns: 100 mm Wassersäule; Strömungswiderstand des Schaums mit Haut: 300 mm Wassersäule.

Beispiel 13 (Heißformschaum)

Rezeptur

15	100,0 Gew.-Teile	des Polyethers aus Beispiel 1
	3,5 Gew.-Teile	Wasser
	0,15 Gew.-Teile	Amin-Katalysator (Niax [®] A1, Fa. Witco Osi)
	0,10 Gew.-Teile	Zinnoctoat
	0,50 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
20		(Tegostab [®] B-4900, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
	40,6 Gew.-Teile	[®] Desmodur T 80

Es wurde ein Formschaumstoff in guter Qualität erhalten. Der Strömungswiderstand der Probe wurde nach dem in Beispiel 12 beschriebenen Verfahren ermittelt. Es wurden folgende Werte gemessen: Strömungswiderstand des Schaumkerns: 50 mm Wassersäule; Strömungswiderstand des Schaums mit Haut: 160 mm Wassersäule.

Beispiel 14 (Heißformschaum)

	30,0 Gew.-Teile	des Polyethers aus Beispiel 1
	70,0 Gew.-Teile	Desmophen [®] 3426 L
	3,5 Gew.-Teile	Wasser
5	0,09 Gew.-Teile	Zinnoctoat
	1,00 Gew.-Teile	Silikonstabilisator
		(Tegostab [®] B 4900, Th. Goldschmidt AG, D-45127
		Essen)
	40,6 Gew.-Teile	Desmodur [®] T 80

10

Es wurde ein Formschaumstoff in guter Qualität erhalten.

Patentansprüche

1. Polyurethan-Weichschaum, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten und durch DMC-Katalyse hergestellten Polyetherpolyolen, die mindestens
5 einen Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischblock aufweisen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 50.000 g/mol besitzen.
2. Polyurethan-Weichschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 zu seiner Herstellung ein durch DMC-Katalyse hergestelltes Polyetherpolyol eingesetzt wird, das einen terminalen Propylenoxid-Block aufweist.
3. Polyurethan-Weichschaum gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
es sich um einen Heißformschaum handelt.
- 15 4. Polyurethan-Weichschaum gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
es sich um einen Blockschaum handelt.
5. Polyurethan-Blockschaum gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
20 die Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischblöcke des zu seiner Herstellung eingesetzten durch DMC-Katalyse hergestellten Polyetherpolyols zu mindestens
50 mol% aus Polyoxypropylen-Einheiten bestehen.
6. Polyurethan-Weichschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
25 zu seiner Herstellung ein durch DMC-Katalyse hergestelltes Polyetherpolyol eingesetzt wird, das einen terminalen EO/PO-Mischblock und einen Anteil
primärer OH-Gruppen von mehr als 40 mol% aufweist.
7. Polyurethan-Weichschaum gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß
30 es sich um einen Kaltformschaum handelt.

8. Polyurethan-Weichschaum gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen superweichen Blockschaum handelt.
- 5 9. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen, bei dem Polyisocyanate mit durch DMC-Katalyse hergestellten Polyetherpolyolen, die mindestens einen Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischblock aufweisen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 50.000 g/mol besitzen, umgesetzt werden.
- 10 10. Verwendung eines durch DMC-Katalyse hergestellten Polyetherpolyols, das mindestens einen Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischblock aufweist und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 50.000 g/mol besitzt, zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen.



Fig. 1

Strömungswiderstandsmesser

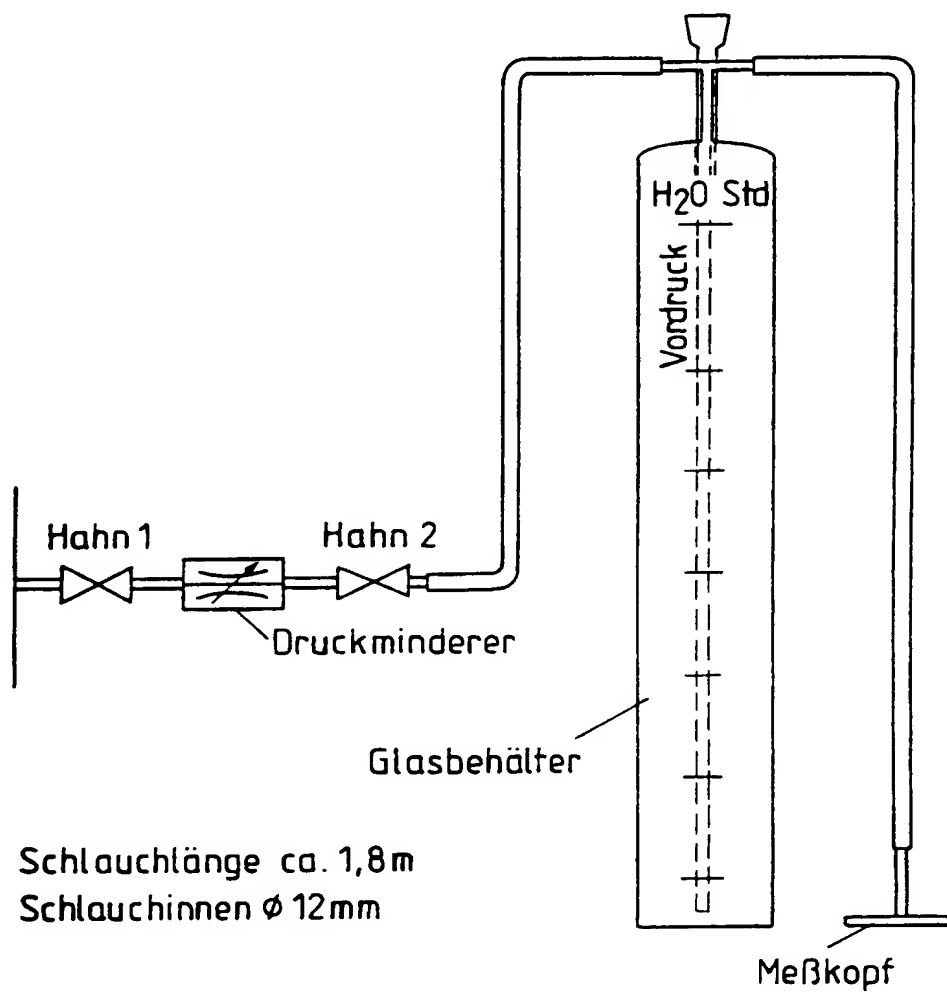




Fig. 2

Glasbehälter für Strömungswiderstandsmesser

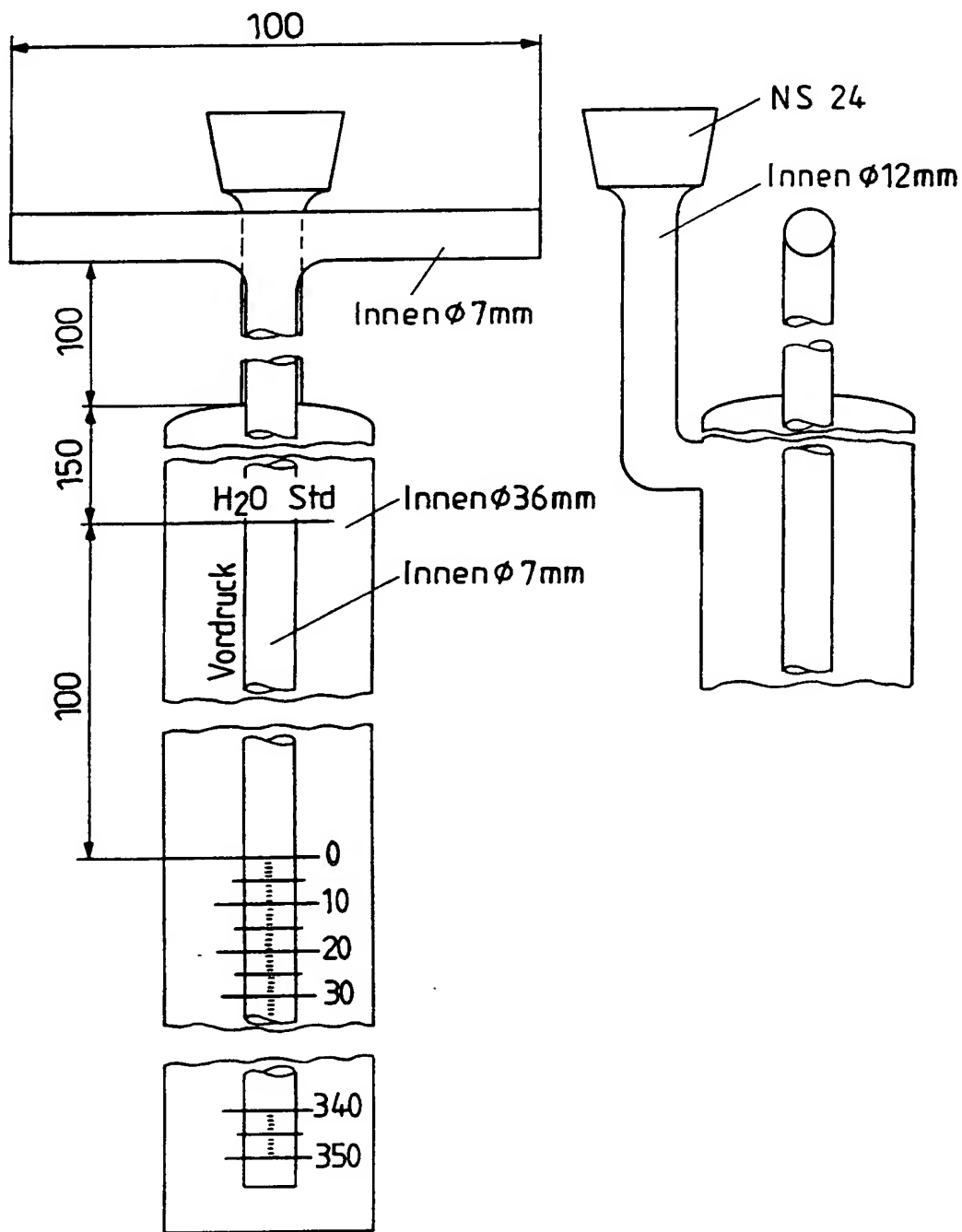
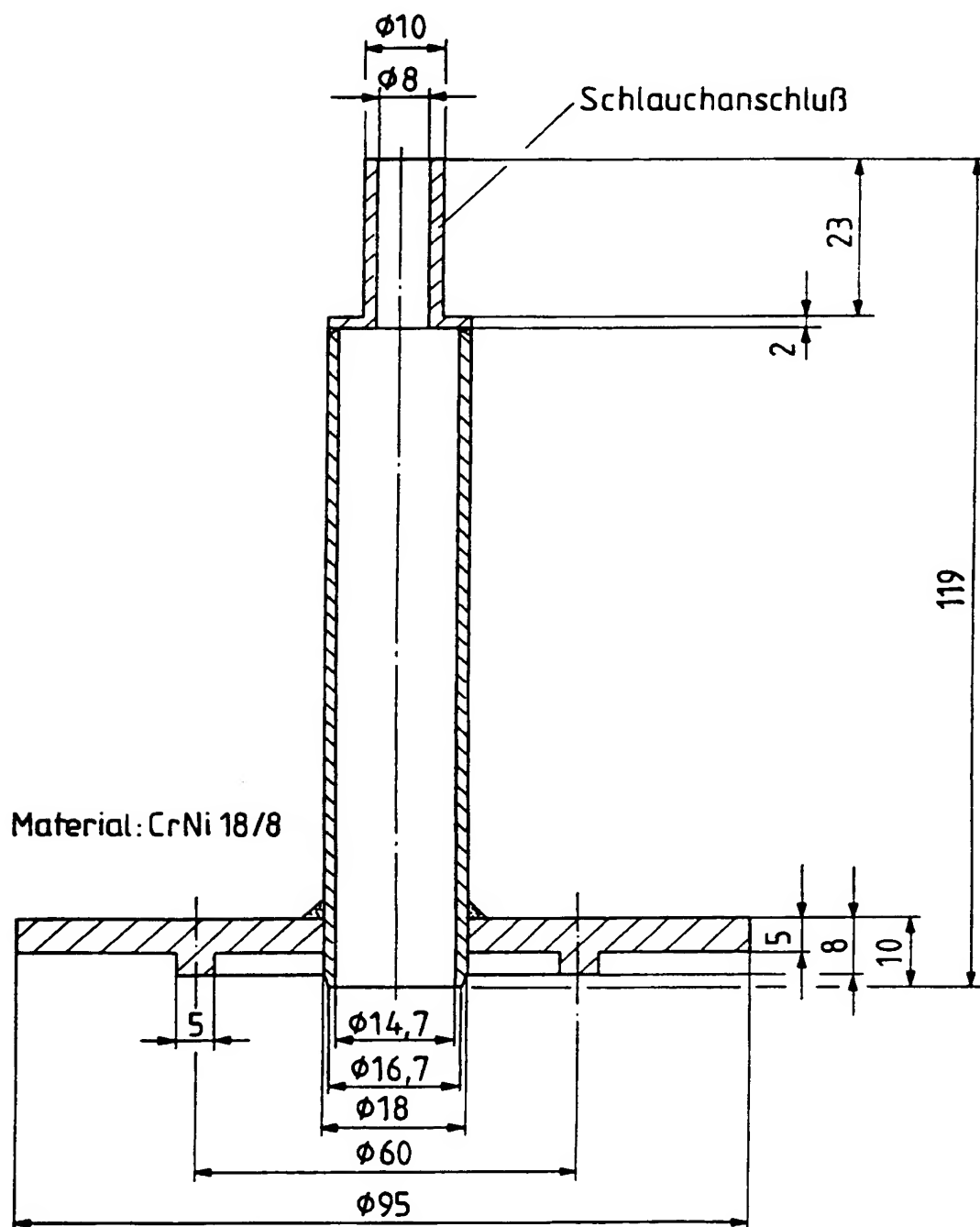




Fig. 3

Meßkopf für Strömungswiderstandsmesser





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/05167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 668 191 A (KINKELAAR MARK R ET AL) 16 September 1997 (1997-09-16) column 3, line 50 - line 63 example 1; table 1	1,9,10
X	US 5 648 559 A (HAGER STANLEY L) 15 July 1997 (1997-07-15) column 3, line 60 -column 8, line 16 examples 1-3; tables 1,2	1,9,10
P,X	US 5 958 994 A (SLOAN OLIVER D ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) column 4, line 39 -column 8, line 22 claims 1,2,8 column 9 -column 10; examples 4-13; table 1	1,2,5,9,10
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2000

Date of mailing of the international search report

16/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 00/05167

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 27 11 735 A (MONTEDISON SPA) 22 September 1977 (1977-09-22) page 4, paragraph 1 -page 8, paragraph 3 example 1; table 1</p>	1,2,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05167

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5668191 A	16-09-1997	AU 1375197 A BR 9612252 A CA 2241097 A WO 9723530 A EP 0868456 A	17-07-1997 13-07-1999 03-07-1997 03-07-1997 07-10-1998
US 5648559 A	15-07-1997	US 5605939 A AU 1544897 A BR 9706974 A CA 2241627 A CN 1209820 A DE 69700406 D DE 69700406 T WO 9727236 A EP 0876416 A ES 2135287 T	25-02-1997 20-08-1997 06-04-1999 31-07-1997 03-03-1999 16-09-1999 23-03-2000 31-07-1997 11-11-1998 16-10-1999
US 5958994 A	28-09-1999	US 6083420 A	04-07-2000
DE 2711735 A	22-09-1977	IT 1058454 B AT 369397 B AT 175177 A BE 852506 A CA 1095648 A DK 109577 A ES 456903 A FI 770802 A, B, FR 2357588 A GB 1567398 A HU 175269 B JP 1419951 C JP 52111997 A JP 62021807 B NL 7702732 A, B, NO 770909 A, B, PT 66308 A, B SE 437525 B SE 7702877 A US 4144386 A YU 69977 A	10-04-1982 27-12-1982 15-05-1982 16-09-1977 10-02-1981 18-09-1977 16-01-1978 18-09-1977 03-02-1978 14-05-1980 28-06-1980 14-01-1988 20-09-1977 14-05-1987 20-09-1977 20-09-1977 01-04-1977 04-03-1985 18-09-1977 13-03-1979 31-05-1982



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 668 191 A (KINKELAAR MARK R ET AL) 16. September 1997 (1997-09-16) Spalte 3, Zeile 50 - Zeile 63 Beispiel 1; Tabelle 1	1,9,10
X	US 5 648 559 A (HAGER STANLEY L) 15. Juli 1997 (1997-07-15) Spalte 3, Zeile 60 - Spalte 8, Zeile 16 Beispiele 1-3; Tabellen 1,2	1,9,10
P,X	US 5 958 994 A (SLOAN OLIVER D ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) Spalte 4, Zeile 39 - Spalte 8, Zeile 22 Ansprüche 1,2,8 Spalte 9 - Spalte 10; Beispiele 4-13; Tabelle 1 --- -/-	1,2,5,9, 10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

PCT/EP 00/05167

Formblatt PCT/SA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05167

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5668191 A	16-09-1997	AU 1375197 A BR 9612252 A CA 2241097 A WO 9723530 A EP 0868456 A	17-07-1997 13-07-1999 03-07-1997 03-07-1997 07-10-1998
US 5648559 A	15-07-1997	US 5605939 A AU 1544897 A BR 9706974 A CA 2241627 A CN 1209820 A DE 69700406 D DE 69700406 T WO 9727236 A EP 0876416 A ES 2135287 T	25-02-1997 20-08-1997 06-04-1999 31-07-1997 03-03-1999 16-09-1999 23-03-2000 31-07-1997 11-11-1998 16-10-1999
US 5958994 A	28-09-1999	US 6083420 A	04-07-2000
DE 2711735 A	22-09-1977	IT 1058454 B AT 369397 B AT 175177 A BE 852506 A CA 1095648 A DK 109577 A ES 456903 A FI 770802 A, B, FR 2357588 A GB 1567398 A HU 175269 B JP 1419951 C JP 52111997 A JP 62021807 B NL 7702732 A, B, NO 770909 A, B, PT 66308 A, B SE 437525 B SE 7702877 A US 4144386 A YU 69977 A	10-04-1982 27-12-1982 15-05-1982 16-09-1977 10-02-1981 18-09-1977 16-01-1978 18-09-1977 03-02-1978 14-05-1980 28-06-1980 14-01-1988 20-09-1977 14-05-1987 20-09-1977 20-09-1977 01-04-1977 04-03-1985 18-09-1977 13-03-1979 31-05-1982



7
1
.

7
1
.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 14 SEP 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 555-WO NP	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05167	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 19/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/48		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 15/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 11.09.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Krätzschar, U Tel. Nr. +49 89 2399 2137 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-27 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-10 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05167

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2-5,8
	Nein: Ansprüche	1,6,7,9,10
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	2-5
	Nein: Ansprüche	8
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt



Zu Punkt V.:

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US-A-5 668 191

D2: US-A-5 648 559

2. Neuheit (Art. 33(2) PCT):

- 2.1. Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1, 6, 7, 9 und 10 wird im Hinblick auf die Dokumente D1 und D2 nicht als neu erachtet.

D1 offenbart Polyurethan(PU)-Kaltformschäume, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten und durch DMC-Katalyse hergestellten Polyetherpolyolen mit statistischen Polyoxypropylen/Polyoxyethylen-Mischblöcken erhalten werden (siehe Ansprüche 1, 10; Spalte 3, Zeilen 51-63; Sp.4, Z.11-27; Sp.4, Z.41 - Sp.5/13; examples 1-3). Der Gehalt an primären OH-Gruppen von weniger als 50 mol-% schließt den im vorliegenden Anspruch 6 offenbarten Gehalt von mehr als 40 mol-% mit ein, so daß insgesamt der Gegenstand der Ansprüche 1, 6, 7, 9 und 10 neuheitsschädlich getroffen ist.

D2 beschreibt PU-Weichschäume auf Basis von Polyetherpolyolen, die einen internen Propylenoxid-Block und mindestens einen terminalen statistisch angeordneten Poly(oxypropylen/ oxyethylen)-Block enthalten und mittels DMC-Katalyse hergestellt werden (siehe Ansprüche 1-8; Sp.5, Z.41 - Sp.8, Z.4; Sp.9, Z.32-57; Sp.11, Z.5 - Sp.12, Z.59; Tabelle 1; Beispiele). D2 nimmt somit für den Gegenstand der Ansprüche 1, 9 und 10 die Neuheit vorweg.

- 2.2. Der Gegenstand der Ansprüche 2-5 und 8 wird jedoch als neu erachtet, da die Merkmale dieser Ansprüche in keinem der Dokumente offenbart sind.

3. Erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT):

- 3.1. Dem Gegenstand der Ansprüche 2-5 kann aus folgenden Gründen eine erfinderische Tätigkeit zuerkannt werden.

D1 und D2 offenbaren bereits die Herstellung von PU-Weichschäumen unter Verwendung von mittels DMC-Katalyse hergestellten Polyetherpolyolen mit



Poly(oxypropylen/oxyethylen)-Mischblöcken (siehe oben). Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, weitere PU-Weichschäume auf Basis solcher Polyetherpolyole bereitzustellen. Die Verwendung von Polyetherpolyolen mit internen EO/PO-Mischblöcken und terminalen PO-Blöcken wird jedoch weder von D1 noch von D2 nahegelegt.

- 3.2. Demgegenüber scheint es sich bei dem Merkmal des Anspruchs 8 nur um eine von mehreren naheliegenden Möglichkeiten zu handeln, aus denen der Fachmann ohne erfinderisches Zutun den Umständen entsprechend auswählen würde, um die gestellte Aufgabe zu lösen.

Zu Punkt VI.:

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
US-A-5 958 994	28.09.1999	25.02.1997	--

Dieses Dokument offenbart die Merkmale der Ansprüche 1, 2, 9 und 10 und könnte von Relevanz sein, falls die Priorität der vorliegenden Anmeldung nicht gültig ist.

Zu Punkt VIII.:

1. In den Anspruch 1 sollte im Zusammenhang mit dem erstmals auftretenden Kürzel DMC auch die ausgeschriebene Bezeichnung aufgenommen werden.
2. Der im Anspruch 8 verwendete relative Ausdruck "superweicher Blockschaum" hat keine allgemein anerkannte Bedeutung und läßt den Leser über die Bedeutung des betreffenden technischen Merkmals im Ungewissen. Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieses Anspruchs nicht klar ist (Artikel 6 PCT).



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

9

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 33 555-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05167	International filing date (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	Priority date (day/month/year) 19 June 1999 (19.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/48		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 15 December 2000 (15.12.00)	Date of completion of this report 11 September 2001 (11.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/05167

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-27, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-10, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/3 - 3/3, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2-5, 8	YES
	Claims	1, 6, 7, 9, 10	NO
Inventive step (IS)	Claims	2-5	YES
	Claims	8	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1 = US-A-5 668 191;

D2 = US-A-5 648 559.

2. Novelty (PCT Article 33(2))

2.1 In view of documents D1 and D2, the subject matter of the present Claims 1, 6, 7, 9 and 10 is not novel.

D1 discloses polyurethane (PU) cold-molded foams that are obtained by reacting polyisocyanates and polyetherpolyols produced through DMC catalysis with statistically mixed polyoxypropylene and polyoxyethylene blocks (see Claims 1, 10; column 3, lines 51-63; column 4, lines 11-27; column 4, line 41 to column 5, line 13; Examples 1-3). The content of primary OH groups of less than 50 mol-% includes the content disclosed in the present Claim 6 of more than 50 mol-%, so that, overall, the novelty of the subject matter of Claims 1, 6, 7, 9, and 10 is prejudiced.



D2 describes PU soft foams based on polyetherpolyols that contain an internal propylene oxide block and at least one terminal statistically disposed poly(oxypropylene-oxyethylene) block and are produced via DMC catalysis (see Claims 1-8; column 5, line 41 to column 8, line 4; column 9, line 32-57; column 11, line 5 to column 12, line 59; Table 1; examples). D2 anticipates the novelty of the subject matter of Claims 1, 9 and 10.

- 2.2 The subject matter of Claims 2-5 and 8 is considered to be novel because none of the documents discloses the features of these claims.

3. Inventive step (PCT Article 33(3)):

- 3.1 The subject of Claims 2-5 can be acknowledged as inventive for the following reasons:

D1 and D2 already disclose the production of PU soft foams using polyetherpolyols produced using DMC catalysis with mixed poly(oxypropylene-oxyethylene) blocks (see above). The problem addressed by the present invention can thus be seen as making available additional PU soft foams on the basis of such polyetherpolyols. However, neither D1 nor D2 suggests the use of polyetherpolyols with internally mixed EO/PO blocks and terminal PO blocks.

- 3.2 In comparison, the feature of Claim 8 only appears to involve one of a plurality of obvious possibilities from which a person skilled in the art would select according to the circumstances to solve the problem posed.



Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.

US-A-5 958 994 28 September 1999, 25 February 1997

This document discloses the features of Claims 1, 2, 9
and 10 and could be relevant in the event that the
priority of the present application is not valid.



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. At the first occurrence of the abbreviation "DMC", Claim 1 should include the full written designation.
2. The relative expression used in Claim 8 "super-soft block foam" has no generally recognized meaning and leaves the reader uncertain about the meaning of the technical feature concerned. Consequently, the definition of the subject matter of this claim is unclear (PCT Article 6).



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 555-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/05167	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 19/06/1999
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 668 191 A (KINKELAAR MARK R ET AL) 16. September 1997 (1997-09-16) Spalte 3, Zeile 50 - Zeile 63 Beispiel 1; Tabelle 1 ---	1,9,10
X	US 5 648 559 A (HAGER STANLEY L) 15. Juli 1997 (1997-07-15) Spalte 3, Zeile 60 - Spalte 8, Zeile 16 Beispiele 1-3; Tabellen 1,2 ---	1,9,10
P,X	US 5 958 994 A (SLOAN OLIVER D ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) Spalte 4, Zeile 39 - Spalte 8, Zeile 22 Ansprüche 1,2,8 Spalte 9 - Spalte 10; Beispiele 4-13; Tabelle 1 --- -/--	1,2,5,9, 10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

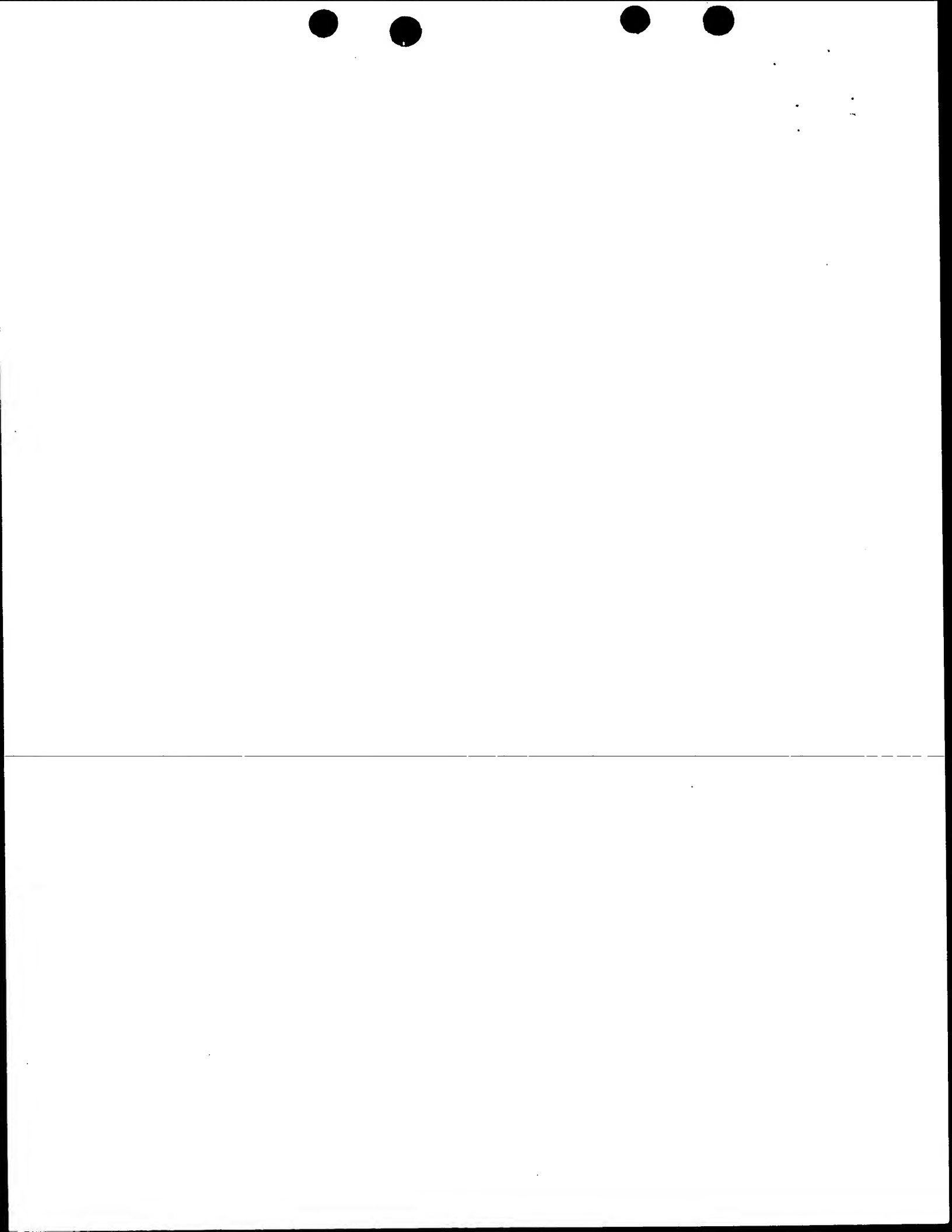
Neugebauer, U



100

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 27 11 735 A (MONTEDISON SPA) 22. September 1977 (1977-09-22) Seite 4, Absatz 1 -Seite 8, Absatz 3 Beispiel 1; Tabelle 1 -----	1,2,9,10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05167

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5668191	A	16-09-1997	AU 1375197 A BR 9612252 A CA 2241097 A WO 9723530 A EP 0868456 A	17-07-1997 13-07-1999 03-07-1997 03-07-1997 07-10-1998
US 5648559	A	15-07-1997	US 5605939 A AU 1544897 A BR 9706974 A CA 2241627 A CN 1209820 A DE 69700406 D DE 69700406 T WO 9727236 A EP 0876416 A ES 2135287 T	25-02-1997 20-08-1997 06-04-1999 31-07-1997 03-03-1999 16-09-1999 23-03-2000 31-07-1997 11-11-1998 16-10-1999
US 5958994	A	28-09-1999	US 6083420 A	04-07-2000
DE 2711735	A	22-09-1977	IT 1058454 B AT 369397 B AT 175177 A BE 852506 A CA 1095648 A DK 109577 A ES 456903 A FI 770802 A, B, FR 2357588 A GB 1567398 A HU 175269 B JP 1419951 C JP 52111997 A JP 62021807 B NL 7702732 A, B, NO 770909 A, B, PT 66308 A, B SE 437525 B SE 7702877 A US 4144386 A YU 69977 A	10-04-1982 27-12-1982 15-05-1982 16-09-1977 10-02-1981 18-09-1977 16-01-1978 18-09-1977 03-02-1978 14-05-1980 28-06-1980 14-01-1988 20-09-1977 14-05-1987 20-09-1977 20-09-1977 01-04-1977 04-03-1985 18-09-1977 13-03-1979 31-05-1982

